

15-05-1999

U.Z. 5365-WO

EP989525951

DESC

EPO - Munich  
40

15. Mai 1999

Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung des  
stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes

Beansprucht wird ein Verbundwerkstoff, ein Verfahren zu dessen Herstellung und die  
5 Verwendung dieses Verbundwerkstoffes.

Es ist sind verschiedene Anwendungen bekannt, bei denen Verbundwerkstoffe die Keramiken  
aufweisen, verwendet werden.

10 Der Vorteil der Keramik aufweisenden Verbundwerkstoffe liegt darin, daß die keramischen  
Beschichtungen gegenüber den meisten chemischen Substanzen, wie z.B. organischen  
Substanzen, chemisch inert sind und zudem überwiegend gegenüber Säuren oder Laugen  
beständig sind. Aus diesem Grund werden Metalle oft mit Keramiken beschichtet, um das  
Metall vor chemischen Einflüssen zu schützen. Durch die poröse Oberfläche eines mit einer

15 Keramik beschichteten Verbundwerkstoffes erhöht sich zudem die Abriebsfestigkeit von  
nachträglich aufgebrachten Lacken oder Schutzüberzügen. Keramiken selbst eignen sich  
aufgrund ihrer porösen Oberfläche außerdem sehr gut für den Einsatz als Membranen oder  
Filter.

20 Der Nachteil der Keramiken bzw. der Keramiken aufweisenden Verbundwerkstoffe ist die  
Sprödheit der Keramik. Mit Keramik beschichtete Metalle sind deshalb sehr stoßempfindlich  
und die Keramikbeschichtung übersteht kaum eine mechanische Beanspruchung ohne daß die  
Oberfläche der Keramik verletzt wird. Da auch das Biegen eines solchen keramischen  
Verbundwerkstoffes zur Verletzung der Keramikschicht führt, sind die Anwendungsbereiche  
25 solcher keramischer Verbundwerkstoffe zur Zeit noch begrenzt.

Keramische Verbundwerkstoffe werden trotz der Nachteile häufig auch in der  
Filtrationstechnik oder Membrantechnik eingesetzt.

30 In EP 0358 338 wird ein Verfahren beschrieben, mit welchem durch Aufbringen einer ein  
Metalloxidsol aufweisenden wässrigen Lösung und Verfestigen dieser Lösung auf einer  
Oberfläche, vorzugsweise einer glatten Metalloberfläche, diese Oberfläche durch eine

Keramikschicht geschützt werden kann. Der wäßrigen Lösung kann zur Verbesserung der Haftung der keramischen Schicht auf der zu schützenden Oberfläche ein Metalloxidpulver und/oder ein Haftverbesserer zugesetzt werden. Das Verfahren beschreibt nicht das Aufringen von Schichten auf stoffdurchlässige Trägermaterialien.

5

WO 96/00198 lehrt die Herstellung keramischer Schichten auf Oberflächen von diversen Materialien. Diese beschichteten Materialien können als Membranen zur Nanofiltration eingesetzt werden. Bei diesem Verfahren wird Titandioxidsol mit Aluminiumoxidpulver dispergiert, wobei Salzsäure zur Peptisierung verwendet wird.

10

US 4934139 lehrt ein Verfahren zur Herstellung keramischer Membranen für die Ultrafiltration und Mikrofiltration. Zur Herstellung solcher keramischer Membranen wird ein Sol oder eine Partikelsuspension auf einen porösen Metallträger gebracht und gesintert. Der poröse Träger kann Edelstahl-Sintermetall oder Edelstahlgewebe sein, in dessen Zwischenräume Metallpartikel eingesintert wurden. Metallgewebe mit Zwischenräumen über 100 µm lassen sich ohne Einsintern von Metallpartikeln nach diesem Verfahren nicht herstellen. Das Verfahren vermeidet, daß die Suspension oder das Sol in die Zwischenräume des Trägermaterials eindringen.

20 In US 5376442 und US 5605628 wird zur Überbrückung von Zwischenräumen im Trägermaterial ein organischer Binder in die Beschichtungslösung eingearbeitet. Dieser Binder muß beim Verfestigen wieder entfernt werden, was zu Unregelmäßigkeiten in der Keramikoberfläche und/oder -struktur führen kann.

25 Ebenso wird in DE 4210413 das anorganische Pulver mit Hilfe eines polymeren Harzes fixiert. Dieses Harz muß beim Verfestigen ebenfalls wieder entfernt werden, was zu Unregelmäßigkeiten in der Keramikoberfläche und/oder -struktur führen kann.

Mit den vorgenannten Verfahren ist es nicht möglich, Keramik enthaltende Verbundwerkstoffe 30 herzustellen, die auf und in dem Trägermaterial Keramik aufweisen, ohne daß die keramische Schicht bei der Herstellung oder Anwendung Schaden nimmt.

3

## ① der erfundungsgemäße

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Verbundwerkstoff, der auf und in dem Träger keramische Bestandteile aufweist, und ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffes zu finden.

5 Überraschenderweise wurde gefunden, daß ~~ein~~ stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff ~~auf Basis~~ ~~zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite~~ ~~des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist,~~ ~~die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall mit zumindest einem Element~~ ~~der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist,~~ einfach und kostengünstig hergestellt werden kann.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist.

~~Ebenfalls ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff, der durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine, eine Verbindung zumindest eines Metalls mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweisende, anorganische Komponente und ein Sol aufweist, auf einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, und durch anschließendes, zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf oder im oder aber auf und im Träger verfestigt wird, erhältlich ist.~~ *< im Sett page 3a >*

25 Auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche ~~H bis 30~~ dadurch gekennzeichnet, daß in und ~~H 21 bis 36~~ ~~Lauf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, zumindest eine Suspension~~ gebracht wird, die zumindest eine anorganische Komponente aus zumindest einer Verbindung zumindest eines Metalls mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist und durch anschließendes, zumindest einmaliges Erwärmen die Suspension auf oder ~~in~~ oder ~~auf und im Trägermaterial verfestigt wird~~

&lt;insert in page 3&gt;

X

Patentansprüche:

1. Biegbarer, stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die ~~im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist und der~~ durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine, eine Verbindung zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Fe, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C oder Ga aufweisende, anorganische Komponente ~~suspendiert~~ in einem Sol aufweist, auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, der Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Verbundstoffen oder Naturprodukten oder aus zumindest einer Kombination solcher Materialien aufweist und zumindest einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur von 50 bis 100 °C für 10 Minuten bis 5 Stunden oder auf eine Temperatur von 100 bis 800 °C für 1 Sekunde bis 10 Minuten, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf und im Träger verfestigt wird, erhältlich ist,

dadurch gekennzeichnet,  
 dass der Verbundwerkstoff eine Dicke von 5 bis 150 µm aufweist und bis zu einem Radius von 1 mm biegsam ist und  
 dass ein Sol, hergestellt durch Hydrolisieren, zumindest eines Metallnitrats, Metallchlorids, Metallcarbonats, einer Metallalkoholatverbindung oder einer Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Elemente Zr oder Si eingesetzt wird, in welchem die anorganische Komponente ~~die eine Korngröße von 1 bis 10000 nm aufweist~~ suspendiert wird.

2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Verbundwerkstoff für Gase, Feststoffe oder Flüssigkeiten durchlässig ist.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Verwendung eines Verbundwerkstoffes nach zumindest einem der Ansprüche ~~1 bis 30~~ als Filter zur Aufteilung H 37-45 von Stoffgemischen.

- 5 Unter stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffen bzw. Trägern werden Materialien verstanden, die durchlässig sind für Stoffe mit einer Teilchengröße von 0,5 nm bis 500 µm, je nach Ausführungsform des Verbundwerkstoffes bzw. Trägers. Die Stoffe können gasförmig, flüssig oder fest oder in einer Mischform dieser Aggregatzustände vorliegen.
- 10 Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff hat den Vorteil, daß auf und in einem durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger anorganische Komponenten verfestigt werden können, die diesem Verbundwerkstoff gestatten stoffdurchlässige Eigenschaften zu haben, ohne daß die Beschichtung bei der Herstellung Schaden nimmt.
- 15 Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff hat außerdem den Vorteil, daß er sich, obwohl er zum Teil aus Keramik besteht, auf einen Radius von bis zu 1 mm biegen läßt. Diese Eigenschaft ermöglicht eine besonders einfaches Verfahren zur Herstellung dieses Verbundwerkstoffes, da der durch Beschichten mit einer Keramik entstandene Verbundwerkstoff auf einer Rolle auf- oder abgewickelt werden kann.
- 20 Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes hat außerdem den Vorteil, daß Träger mit durchbrochener Oberfläche beschichtet werden können, die eine maximale Größe der Zwischenräume von 500 µm aufweisen. Durch die besonderen schonenden Bedingungen bei der Verfestigung der Suspension in oder auf dem Träger ist es 25 möglich auch Trägermaterialien zu verwenden, die keinen oder nur sehr kurz hohen Temperaturen ausgesetzt werden können.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte erfindungsgemäße Verbundwerkstoff eignet sich hervorragend zur Verwendung als Filter oder Membran. Durch die Möglichkeit 30 auch Träger verwenden zu können, die Zwischenräume bis zu einer Größe von 500 µm aufweisen können, kann äußerst preisgünstiges Material verwendet werden. Über die verwendete Teilchengröße in Kombination mit der Größe der Zwischenräume des verwendeten

Trägermaterials lässt sich die Porengröße und/oder Porengrößenverteilung in dem Verbundwerkstoff leicht einstellen, so daß spezielle Membranen für spezielle Anwendungen hergestellt werden können.

5 Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff wird im folgenden beispielhaft beschrieben, ohne daß der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff auf diese Ausführungsart beschränkt ist.

Der erfindungsgemäße stoffdurchlässige Verbundwerkstoff weist als Basis zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger auf. Auf zumindest einer Seite des Trägers und 10 im Inneren des Trägers weist der Träger zumindest eine anorganische Komponente auf, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, zumindest einem Halbmetall oder zumindest einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7 Hauptgruppe aufweist. Unter dem Inneren eines Trägers werden in der vorliegenden Erfindung Hohlräume oder Poren in einem Träger verstanden.

15

Der erfindungsgemäße stoffdurchlässige Verbundwerkstoff kann durch Aufbringen einer H wird Suspension, die zumindest eine, eine Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls, 20 oder eines Mischmetalls mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweisende anorganische Komponente und ein Sol aufweist, auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, und durch anschließendes, zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf oder in oder aber auf und in zumindest einem Träger verfestigt wird, erhalten werden.

Der erfindungsgemäße stoffdurchlässige Verbundwerkstoff kann... aber--auch--durch 25 Gasphasenabscheidung, Imprägnation oder Copräcipitation erhalten werden.

Erfindungsgemäß kann der stoffdurchlässige Verbundwerkstoff für Gase, Ionen Feststoffe oder Flüssigkeiten durchlässig sein, wobei der Verbundwerkstoff für Teilchen mit einer Größe von 0,5 nm bis 10 µm durchlässig sein kann.

30

Erfindungsgemäß kann der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger Zwischenräume mit einer Größe von 0,02 bis 500 µm aufweisen. Die Zwischenräume können Poren, Maschen,

Löcher, Kristallgitterzwischenräume oder Hohlräume sein. Der Träger ~~kann~~ zumindest ein ~~H~~ weist Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Glas, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, aufweisen. Die Träger, welche die vorgenannten Materialien aufweisen können, können durch eine chemische, thermische oder einer mechanischen Behandlungsmethode oder einer Kombination der Behandlungsmethoden modifiziert worden sein. Vorzugsweise weist der Verbundwerkstoff einen Träger, der zumindest ein Metall, eine Naturfaser oder einen Kunststoff aufweist auf, der nach zumindest einer mechanischen Verformungstechnik bzw. Behandlungsmethode, wie z.B. Ziehen, Stauchen, Walken, Walzen, Recken oder Schmieden modifiziert wurde. Ganz besonders bevorzugt weist der Verbundwerkstoff zumindest einen Träger, der zumindest verwobene, verklebte, verfilzte oder keramisch gebundene Fasern ~~oder zumindest gesinterte oder verklebte Formkörper, Kugeln oder Partikel aufweist~~ auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführung kann ein perforierter Träger verwendet werden. Stoffdurchlässige Träger können auch solche sein, die durch Laserbehandlung oder Ionenstrahlbehandlung stoffdurchlässig werden oder gemacht worden sind.

~~Es kann vorteilhaft sein, wenn der Träger Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt /D~~ ~~weist~~ aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Verbundstoffen und Naturprodukten oder Fasern aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, wie z.B. Asbest, Glasfasern, Kohlefasern, Metalldrähte, Stahldrähte, Steinwollfasern, Polyamidfasern, Kokosfasern, beschichtete Fasern, aufweist. Vorzugsweise werden Träger verwendet, die verwobene Fasern aus Metall oder Legierungen aufweist. Als Fasern aus Metall können auch Drähte dienen. Ganz besonders bevorzugt weist der Verbundwerkstoff einen Träger auf, der zumindest ein Gewebe aus Stahl oder Edelstahl, wie z.B. aus Stahldrähten, Stahlfasern, Edelstahldrähten oder Edelstahlfasern durch Weben hergestellte Gewebe, aufweist, welches vorzugsweise Maschenweite von 5 bis 500  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt Maschenweiten von 50 bis 500  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt Maschenweiten von 70 bis 120  $\mu\text{m}$ , aufweist

30

Der Träger des Verbundwerkstoffes kann aber auch zumindest ein ~~Streckmetall in einer~~ ~~Porengröße von 5 bis 500  $\mu\text{m}$  aufweisen. Erfindungsgemäß kann der Träger ~~aber auch~~~~

zumindest ein körniges, gesintertes Metall, ein gesintertes Glas oder ~~ein~~ Metallvlies mit einer Porenweite von 0,1 µm bis 500 µm, vorzugsweise von 3 bis 60 µm, aufweisen.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff weist vorzugsweise zumindest einen Träger auf, der

5 zumindest Aluminium, Silicium, Cobalt, Mangan, Zink, Vanadium, Molybdän, Indium, Blei, Wismuth, Silber, Gold, Nickel, Kupfer, Eisen, Titan, Platin, Edelstahl, Stahl, Messing, eine Legierung aus diesen Materialien oder ein mit Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru und/oder Ti beschichtetes Material aufweist.

10 Die im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff vorhandene anorganische Komponente ~~kann~~ ~~weist~~ zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, Halbmetall oder ~~Mischmetall mit~~ zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweisen. Dabei können die Verbindungen der Metalle, Halbmetalle oder Mischmetalle zumindest Elemente der Nebengruppenelemente und der 3. bis 15 5. Hauptgruppe oder zumindest Elemente der Nebengruppenelemente oder der 3. bis 5. Hauptgruppe aufweisen, wobei diese Verbindungen eine Korngröße von 0,001 bis 25 µm aufweisen. ~~Vorzugsweise weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe oder zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al~~ / D<sub>Welt</sub>  
- oder B oder zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe und zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder eine Mischung dieser Verbindungen auf. ~~Besonders bevorzugt weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, Ga, In, Tl,~~

20 25 Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Si, Ge oder Ga, wie z.B. TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BC, SiC, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiN, SiP, Nitride, Sulfate, Phosphide, Silicide, Spinelle oder Yttriumaluminiumgranat, oder eines dieser der Elemente selbst auf. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z.B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht hydrolisierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliziumoxid-Methylsiliciumsesquioxid-Gläser,

aufweisen.

Vorzugsweise liegt zumindest eine anorganische Komponente in einer Korngrößenfraktion mit einer Korngröße von 1 bis 250 nm oder mit einer Korngröße von 260 bis 10000 nm vor.

- 5 Es kann vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen zumindest einer anorganischen Komponente aufweist. Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest zwei anorganischen Komponenten aufweist. Das Korngrößenverhältnis kann von 1:1 bis 1:10000, vorzugsweise von 1:1 bis 1:100 betragen.
- 10 Das Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff kann vorzugsweise von 0,01:1 bis 1:0,01 betragen.

Die Stoffdurchlässigkeit des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes wird durch die Korngröße der verwendeten zumindest einen anorganischen Komponente auf Teilchen mit 15 einer bestimmten maximalen Größe begrenzt.

Die eine anorganische Komponente aufweisende Suspension, über welche der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff erhältlich ist, kann zumindest eine Flüssigkeit, ausgewählt aus Wasser, Alkohol und Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten 20 aufweisen.

~~In einer besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes kann dieser ohne Zerstörung der im Inneren des Trägers und/oder auf dem Träger verfestigten anorganischen Komponente biegsam ausgeführt sein. Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff auf einen kleinsten Radius von bis zu 1 mm biegsam.~~

H Der  
H ist

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes wird im folgenden ~~beispielhaft~~ beschrieben ~~ohne darauf beschränkt zu sein.~~

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes wird in und auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen

9  
① <insert page 9a>

Träger ~~zumindest eine~~ Suspension gebracht, die zumindest eine anorganische Komponente, aus ~~zumindest einer~~ Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder ~~eines~~ Mischmetalls mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, aufweist und durch zumindest einmaliges Erwärmen wird die Suspension auf oder im oder auf und im ~~Träger~~ Material verfestigt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann es vorteilhaft sein, die Suspension auf und in oder aber auf oder in zumindest einen Träger durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen zu bringen.

10

Der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger auf den oder in den oder aber auf der und in den zumindest eine Suspension gebracht wird kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen, Verbundwerkstoffen oder aus zumindest einer

15 Kombination dieser Materialien aufweisen. Als stoffdurchlässige Träger können auch solche verwendet werden, die durch Behandlung mit Laserstrahlen oder Ionenstrahlen stoffdurchlässig gemacht wurden. ~~Vorzugsweise werden~~ als Träger ~~Gewebe aus Fasern oder Drähten der oben~~ ~~A~~ ~~wurde~~ angegeben Materialien, wie z.B. Metallgewebe oder Kunststoffgewebe verwendet.

20 Die verwendete Suspension, die zumindest eine anorganische Komponente und zumindest ein Metalloxidsol, zumindest ein Halbmetalloxidsol oder zumindest ein Mischmetalloxidsol oder eine Mischung dieser Sole aufweisen ~~kann~~ kann ~~durch~~ Suspendieren zumindest einer ~~wird~~ anorganischen Komponente in zumindest einem dieser Sole hergestellt ~~werden~~.

25 Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung, vorzugsweise ~~zumindest~~ einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung mit zumindest einer Flüssigkeit, einem Feststoff oder einem Gas erhalten, wobei es vorteilhaft sein kann, wenn als Flüssigkeit z.B. Wasser, Alkohol oder eine Säure, als Feststoff Eis oder als Gas Wasserdampf oder zumindest eine Kombination dieser 30 Flüssigkeiten, Feststoffe oder Gase eingesetzt wird. Ebenso kann es vorteilhaft sein die zu hydrolisierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolisierende Verbindungen wird

&lt;insert in page 9&gt;

§ ② der Fasern aus

① Suspendiert in einem

zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Verbundstoffen oder Naturprodukten oder aus zumindest einer Kombination solcher Materialien aufweist, zumindest eine Suspension gebracht wird, die zumindest eine anorganische Komponente aus zumindest einer Verbindung ~~zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines~~ ~~Mischmetalls mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe und ein~~ ~~Sol~~ aufweist, und dass die Suspension durch zumindest einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur von 50 bis 100 °C für 10 Minuten bis 5 Stunden oder auf eine Temperatur von ~~50~~ bis 800 °C für 1 Sekunde bis 10 Minuten, auf und im Trägermaterial verfestigt wird, dadurch gekennzeichnet,

dass der Träger von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 1 m/s zumindest eine Apparatur, welche die Suspension auf und in den Träger bringt und zumindest eine weitere Apparatur, welche das Verfestigen der Suspension auf und in dem Träger durch Erwärmen ermöglicht, durchläuft und der so hergestellte Verbundwerkstoff auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird, wobei ein Sol, hergestellt durch Hydrolyseren zumindest eines Metallnitrats, Metallchlorids, Metallcarbonats, einer Metallalkoholatverbindung oder einer Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus der Verbindungen der Elemente Zr oder Si eingesetzt wird, in welchem die anorganische Komponente, die eine Verbindung ~~zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C oder Ga aufweist und eine Korngröße von 1 bis 10000 nm aufweist~~ suspendiert wird.

## 22. Verfahren nach Anspruch 21,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Suspension auf und in oder aber auf oder in zumindest einen Träger durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen gebracht wird.

## 23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Sole durch Hydrolyseren mit einer Flüssigkeit, einem Gas oder einem Feststoff

~~vorzugsweise~~ zumindest ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat, eine Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung, ~~besonders~~ bevorzugt zumindest eine Metallalkoholatverbindung, ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus den

5 Verbindungen der Elemente ~~Hf~~ Zr, ~~Al~~ ~~Si~~ Sn, Ce und Y oder der Lanthanoiden und ~~X~~ und (Actinoide), wie z.B. Titanalkoholate, wie z.B. Titanisopropylat, Siliziumalkoholate, Zirkoniumalkoholate, oder ~~ein~~ Metallnitrat, wie z.B. Zirkoniumnitrat, hydrolisiert.

Es kann vorteilhaft sein, die Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen mit zumindest dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolisierbare

10 Gruppe, der hydrolisierbaren Verbindung, durchzuführen.

Die hydrolisierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60 %-igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, 15 Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden.

Es können nicht nur Sole verwendet werden, die wie oben beschrieben hergestellt wurden, sondern auch handelsübliche Sole, wie z.B. ~~Titannitrat~~, ~~Zirkonnitratsol~~ oder Silicasol.

20

~~Es kann vorteilhaft sein, wenn~~ zumindest eine anorganische Komponente, welche eine ~~Z~~ Korngöße von 1 bis 10000 nm aufweist, ~~in~~ zumindest einem Sol suspendiert ~~wird~~. ~~X~~ wird Vorzugsweise ~~wird eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung,~~ ausgewählt aus Metallverbindungen, Halbmetallverbindungen, Mischmetallverbindungen und

25 Metallmischverbindungen mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, oder ~~zumindest eine Mischung dieser Verbindungen~~ aufweist, suspendiert. ~~Besonders bevorzugt~~ wird zumindest eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung aus den Oxiden der Nebengruppenelemente oder den Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe, vorzugsweise Oxide ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, Ce, V, Cr,

30 Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb und Bi, wie z.B.  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  aufweist, suspendiert. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z.B. ZSM-5, Na-ZSM-

5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht hydrolysierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Methylsiliciumsesquioxid-Gläser, aufweisen.

5

Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten Komponente das 0,1 bis 500-fache der eingesetzten hydrolysierten Verbindung.

10 Durch die geeignete Wahl der Korngröße der suspendierten Verbindungen in Abhängigkeit von der Größe der Poren, Löcher oder Zwischenräume des durchbrochenen stoffdurchlässigen Trägers, aber auch durch die Schichtdicke des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes sowie das anteilige Verhältnis Sol-Lösungsmittel-Metallocid lässt sich die Rißfreiheit im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff optimieren.

15 Bei der Verwendung eines Maschengewebes mit einer Maschenweite von z.B. 100 µm können zur Erhöhung der Rißfreiheit vorzugsweise Suspensionen verwendet werden, die eine suspendierte Verbindung mit einer Korngröße von mindestens 0,7 µm aufweist. Im allgemeinen sollte das Verhältnis Korngröße zu Maschen- bzw. Porengröße von 1:1000 bis 50:1000 betragen. Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann vorzugsweise eine Dicke  $H$  weisen

20 von 5 bis 1000 µm, besonders bevorzugt von 50 bis 150 µm, aufweisen. Die Suspension aus Sol und zu suspendierenden Verbindungen weist vorzugsweise ein Verhältnis Sol zu zu suspendierenden Verbindungen von 0,1:100 bis 100:0,1, vorzugsweise von 0,1:10 bis 10:0,1 Gewichtsteilen auf.

25 Erfindungsgemäß kann die auf oder im oder aber auf und im Träger vorhandenen Suspension durch Erwärmen dieses Verbundes auf 50 bis 1000 °C verfestigt werden. In einer besonderen Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieser Verbund für 10 min. bis 5 Stunden einer Temperatur von 50 bis 100 °C ausgesetzt. In einer weiteren besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieser Verbund für 1 Sekunde bis 10 Minuten einer Temperatur von 100 bis 800 °C ausgesetzt.

Das erfindungsgemäße Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmerter Luft, Heißluft,

Infrarotstrahlung, Mikrowellenstrahlung oder elektrisch erzeugter Wärme, erfolgen. In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, wenn das Erwärmen des Verbundes unter Nutzung des Trägermaterials als elektrische Widerstandheizung erfolgt. Zu diesem Zweck kann über zumindest zwei Kontakte der Träger an eine Stromquelle angeschlossen werden. Je nach Stärke der Stromquelle und Höhe der abgegebenen Spannung heizt sich der Träger bei eingeschaltetem Strom auf und die in und auf seiner Oberfläche vorhandene Suspension kann durch diese Erwärmung verfestigt werden.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Verfestigen der Suspension dadurch erreicht werden, daß die Suspension auf oder in oder aber auf und in einen vorgewärmten Träger gebracht wird und somit direkt nach dem Aufbringen verfestigt wird.

*17 einer weiteren besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich vorteilhaft sein, daß zumindest ein Träger von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 1 m/s zumindest eine Apparatur, welche die Suspension auf H bringt oder in oder auf und in den Träger bringt und zumindest eine weitere Apparatur welche das zum Verfestigen der Suspension auf oder in oder auf und in dem Träger durch Erwärmen /v H/ ermöglicht, durchläuft und der so hergestellte Verbundwerkstoff auf einer zweiten Rolle wird aufgerollt wird. Auf diese Weise ist es möglich, den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff im Durchlaufverfahren herzustellen.*

In einer weiteren besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, wenn auf einen Träger, der ein Verbundwerkstoff, ein erfindungsgemäßer Verbundwerkstoff oder ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbundwerkstoff sein kann, eine keramische oder anorganische Schicht aufgebracht wird. Dies kann zum Beispiel dadurch erfolgen, daß eine grüne (ungesinterte) Keramikschicht oder eine anorganische Schicht, die z.B. auf einer Hilfsfolie vorliegt, auf den Träger auflaminiert wird oder daß der Verbundwerkstoff mit einer weiteren Suspension wie oben beschrieben behandelt werden kann. Dieser Verbund kann durch Aufheizen, z.B. durch Infrarotstrahlung oder einen Ofen, verfestigt werden.

Die verwendete grüne Keramikschicht weist vorzugsweise nanokristallines Pulver von zumindest einem Halbmetall- oder Metalloxid, wie z.B. Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkoniumdioxid, auf. Die grüne Schicht kann außerdem einen organischen Binder aufweisen.

- 5 Durch die Verwendung einer grünen Keramikschicht ist es auf einfache Weise möglich den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff mit einer zusätzlichen keramischen Schicht auszustatten, die je nach verwandeter Größe des nanokristallinen Pulvers die Stoffdurchlässigkeit des so hergestellten Verbundwerkstoffes auf kleinste Partikel begrenzt.
- 10 Vorzugsweise weist die grüne Schicht nanokristallines Pulver mit einer Korngröße von 1 bis 1000 nm auf. Wird nanokristallines Pulver mit Korngrößen von 1 bis 10 nm eingesetzt so weist der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff auf den eine zusätzliche keramische Schicht aufgebracht wurde eine Stoffdurchlässigkeit für Teilchen mit einer Größe auf, die der Korngröße des verwendeten Pulvers entspricht. Wird nanokristallines Pulver mit einer Größe 15 über 10 nm eingesetzt, so wird die keramische Schicht für Teilchen durchlässig, die ~~so~~ so groß wie die Teilchen des eingesetzten nanokristallinen Pulvers sind.

Durch das ~~erfindungsgemäße~~ Aufbringen zumindest einer weiteren anorganischen Schicht oder Keramikschicht erhält man einen erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff, der einen 20 Porengradienten aufweist. Zudem ist es durch mehrmaliges Aufbringen einer Schicht möglich, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen mit einer bestimmten Porengröße auch solche Träger zu verwenden, deren Poren- bzw. Maschenweite zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes mit der geforderten Porengröße nicht geeignet ist. Dies kann z.B. der Fall sein, wenn ein Verbundwerkstoff mit einer Porengröße von 0,25 µm unter Verwendung eines Trägers mit 25 einer Maschenweite von über 300 µm hergestellt werden soll. Zum Erhalt eines solchen Verbundwerkstoffes kann es vorteilhaft sein, auf den Träger zuerst zumindest eine Suspension zu bringen, die geeignet ist Träger mit einer Maschenweite von 300 µm zu behandeln und diese Suspension nach dem Aufbringen zu verfestigen. Der auf diese Weise erhaltene Verbundwerkstoff kann nun als Träger mit einer geringeren Maschen- bzw. Porengröße 30 eingesetzt werden. Auf diesen Träger kann z.B. eine weitere Suspension aufgebracht werden, die z.B. eine Verbindung mit einer Korngröße von 0,5 µm aufweist.

Die RiBunempfindlichkeit bei Verbundwerkstoffen mit großen Maschen- bzw. Porenweiten kann auch dadurch verbessert werden, daß Suspensionen auf den Träger aufgebracht werden, die zumindest zwei suspendierte Verbindungen aufweisen. Vorzugsweise werden zu suspendierende Verbindungen verwendet, die ein Korngrößenverhältnis von 1:1 bis 1:10, 5 besonders bevorzugt von 1:1,5 bis 1:2,5 aufweisen. Der Gewichtsanteil von der Korngrößenfraktion mit der kleineren Korngröße sollte einen Anteil von höchstens 50 %, vorzugsweise von 20 % und ganz besonders bevorzugt von 10 %, an dem Gesamtgewicht der eingesetzten Korngrößenfraktionen nicht überschreiten.

10 Trotz des Aufbringens einer zusätzlichen Keramikschicht bzw. anorganischen Schicht auf den Träger kann der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff biegbar sein.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann auch dadurch hergestellt werden, daß ein Träger, der z.B. ein erfindungsgemäßer Verbundwerkstoff oder ein anderes geeignetes 15 Trägermaterial sein kann, auf einen zweiten Träger, der aus dem selben Material wie der erste Träger oder einem anderen Material oder aus zwei Trägern unterschiedlicher Stoffdurchlässigkeit bzw. Porösität bestehen kann, gelegt wird. Zwischen die beiden Trägermaterialien kann ein Spacer, ein Drainagematerial oder ein anderes zur Ableitung von Stoffen geeignetes Material, z.B. eine Gewebeverbund eingelegt werden. Die Kanten der 20 beiden Träger werden, z.B. durch Löten, Schweißen oder Kleben miteinander verbunden. Das Kleben kann mit handelsüblichen Klebern oder Klebeband erfolgen. Auf so vorbereiteten Trägerverbund kann die Suspension auf die oben beschriebenen Weisen aufgebracht werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsart können die aufeinander gelegten Träger, 25 zwischen denen zumindest ein Spacer, ein Drainagematerial oder ähnliches angeordnet sein kann, vor oder nach, vorzugsweise nach dem Verbinden der Kanten der Träger, aufgerollt werden. Durch verwenden dicker oder dünner Klebebänder zum Verbinden der Kanten der Träger kann der Abstand zweier beim Auftreten übereinanderliegender Trägerverbunde beeinflußt werden. Auf solche gewickelten Trägerverbunde kann eine wie oben beschriebene 30 Suspension, z.B. durch Tauchen in eine Suspension, aufgebracht werden. Mit Hilfe von Druckluft läßt sich nach dem Tauchen der Trägerverbund von überschüssiger Suspension befreien. Die auf den Trägerverbund aufgebrachte Suspension läßt sich wie oben beschrieben

verfestigen. Ein so hergestellter Verbundwerkstoff kann als formselektive Membran in einem Wickelmodul verwendet werden.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der erwähnte Trägerverbund auch dadurch hergestellt werden, daß jeweils von einer Rolle zwei Träger und wenn vorgesehen zumindest ein Spacer abgerollt werden, und dann übereinander gelegt werden. Das Verbinden der Kanten der Träger kann wiederum durch Löten, Schweißen, Kleben oder durch andere geeignete Verfahren zum Verbinden von flachen Körpern erfolgen. Auf den so hergestellten Trägerverbund kann dann die Suspension aufgebracht werden. Dies kann z.B. dadurch erfolgen, daß der Trägerverbund mit der Suspension besprüht oder bestrichen wird oder daß der Trägerverbund durch eine Wanne geführt wird, in der die Suspension vorhanden ist. Die aufgebrachte Suspension wird nach einer der vorgenannten Methoden verfestigt. Der so hergestellte Verbundwerkstoff kann auf eine Rolle aufgewickelt werden. Auf einen so beschriebenen Werkstoff kann durch nochmaliges Aufbringen und Verfestigen einer weiteren Suspension eine weitere anorganische Schicht auf- und/oder eingebracht werden. Durch die Verwendung verschiedener Suspensionen lassen sich die Materialeigenschaften je nach Wunsch bzw. je nach Verwendungszweck einstellen. Es können auf diesen Verbundwerkstoff nicht nur weitere Suspensionen aufgebracht werden, sondern auch ungesinterte keramische und/oder anorganische Schichten, die durch Auflaminieren wie oben beschrieben erhältlich sind. Die beschriebene Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich betrieben werden. Ein so hergestellter Verbundwerkstoff kann als formselektive Membran in einem Flachmodul verwendet werden.

Der Träger im Verbundwerkstoff kann, je nach verwendetem Trägermaterial, wieder entfernt werden, so daß ein keramischer Werkstoff entsteht, der keinerlei Trägermaterial mehr aufweist. Wird als Trägermaterial z.B. ein Naturstoff, wie z.B. ein Baumwollvlies verwendet, so kann dieses in einem geeigneten Reaktor durch Oxidation aus dem Verbundwerkstoff entfernt werden. Ist als Trägermaterial ein Metall, wie z.B. Eisen verwendet worden, so kann dieser Träger durch Behandeln des Verbundwerkstoffes mit Säuren, vorzugsweise mit konzentrierter Salzsäure, aus dem Verbundwerkstoff herausgelöst werden. Bestand der Verbundwerkstoff außerdem aus Zeolith, so lassen sich flache Zeolith-Formkörper herstellen, die für die

formselektive Katalyse geeignet sind.

Es kann vorteilhaft sein, den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff als Träger für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes zu verwenden.

5

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann als Filter oder Membran zur Auf trennung von Stoffgemischen verwendet werden. Insbesondere kann der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff als Filter zur Auf trennung von Flüssigkeitsgemischen, Gasgemischen, zumindest eine Flüssigkeit und zumindest ein Gas enthaltenden Gemischen, zumindest einen 10 Feststoff und zumindest eine Flüssigkeit enthaltenden Gemischen und zumindest ein Gas und zumindest einen Feststoff oder zumindest eine Flüssigkeit oder ein Gas enthaltenden Gemischen eingesetzt werden.

Da der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff relativ robust ist kann er auch als Filter oder 15 Membran in druckbetriebenen Auf trennprozessen verwendet werden.

Besonders vorteilhaft kann der Verbundwerkstoff als Membran zur Mikrofiltration, Ultrafiltration oder Nanofiltration eingesetzt werden.

20 Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann auch als Diaphragma oder Batterieseparator eingesetzt werden.

Je nach Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes kann dieser in katalytischen Prozessen verwendet werden. Dies ist besonders dann der Fall, wenn der 25 Verbundwerkstoff einen Träger oder eine anorganische Komponente aufweist, die katalytische Eigenschaften besitzen, wie z.B. Träger aus Edelmetallgeweben wie z.B. Platinnetze oder z.B. katalytisch aktive Zeolithe als anorganische Komponente.

Es kann vorteilhaft sein, bevorzugte Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens mit 30 zumindest einer weiteren bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens zu kombinieren. Ebenso kann es vorteilhaft sein, bevorzugte Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes mit zumindest einer weiteren besonderen

17

## ① erfundengemäße Suspension

Ausführungsart oder -form des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes zu kombinieren. Dem Fachmann erschließen sich mit Kenntnis der vorliegenden Erfindung weitere Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens, des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes und/oder weitere Verwendungsmöglichkeiten für das erfindungsgemäße Verfahren bzw. den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf  $H^{(1)}$   $H^{(2)}$  beschränkt zu sein. Die übrigen Beispiele sind Vergleichsbeispiele.

② 1.5-1.7, 1.9, 1.16-1.18

## H Vergleichsb

## 10 Beispiel 1.1

120g Titanettraisopropylat werden mit 140g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100g 25 %-ige Salzsäure wird bis zu Klarwerden der Phase gerührt und 280g Aluminiumoxid des Typs 15 CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt. Die Suspension wird anschließend verwendet.

### Beispiel 1.2

## H Vergleichsb

20 80 g Titan tetraisopropylat werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Die Suspension wird anschließend verwendet.

## 25 Beispiel 1.3

## H Vergleichs

90 g Titanisopropylat werden mit 40 g Ethanol versetzt und mit 10 g Wasser hydrolysiert. Das dabei ausfallende Gel wird mit 80 g einer 30 %-igen Schwefelsäure peptisiert und nach vollständigem Auflösen des Gels werden 30 g Aluminiumoxid der Fa. Degussa zugegeben und bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend verwendet werden.

## Beispiel 1.4

*H Vergleichs*

20 g Aluminiumtriisopropylat werden in 10 g Ethanol vorgelegt und mit 5 g Wasser hydrolysiert. Das entstehende Gel wird mit 45 g Salpetersäure (15 %-ig) peptisiert und bis zum vollständigen Auflösen des Gels gerührt. Nach Zugabe von 60 g Vanadiumpentoxid der Fa. Aldrich und rühren bis zur vollständigen Lösung der Agglomerate kann die Suspension eingesetzt werden.

## Beispiel 1.5

10

20 g Zirkoniumtetraisopropylat werden mit 15 g Wasser hydrolysiert und der entstehende Niederschlag wird mit 30 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Nach vollständigem Lösen des Niederschlages wird nach Zugabe von 60 g Zeolith Y (Typ CBV 780 der Fa. Zeolyst) bis zum vollständigen Lösen der Agglomerate gerührt und diese Suspension eingesetzt.

## 15 Beispiel 1.6

20 g Zirkoniumtetraisopropylat werden mit 15 g Wasser hydrolysiert und der entstehende Niederschlag wird mit 30 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Nach vollständigem Lösen des Niederschlages wird nach Zugabe von 10 g Zirkoniumdioxid der Fa. Degussa (Teilchengröße 20 50 nm) bis zum vollständigen Lösen der Agglomerate gerührt und diese Suspension eingesetzt.

## Beispiel 1.7

20 g Zirkoniumtetraisopropylat werden mit 15 g Wasser hydrolysiert und der entstehende Niederschlag wird mit 30 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Nach vollständigem Lösen des Niederschlages wird nach Zugabe von 60 g Korundpulver der Teilchengröße 10 Mikrometer (Amperit, HC Stark) bis zum vollständigen Lösen der Agglomerate gerührt und diese Suspension eingesetzt.

## 30 Beispiel 1.8

*H Vergleichs*

40 g Titanisopropylat und 30 g Methyltriethoxysilan werden mit 60 g Ethanol versetzt und mit

10 g Wasser hydrolysiert. Das dabei ausfallende Gel wird mit 60 g einer 30 %-igen Salzsäure peptisiert und nach vollständigem Auflösen des Gels werden 90 g amorphe mikroporöse Mischoxide (vgl. DE 19545042) zugegeben und bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Diese Suspension kann anschließend verwendet werden.

5

#### Beispiel 1.9

70 g Tetraethoxysilan werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden 10 gerührt und nach Zugabe von 40 g amorpher Kieselsäure oder amorphem Siliciumdioxid der Fa. Degussa bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt und die Suspension wird anschließend verwendet.

#### Beispiel 1.10

H Vergleichs

15

80 g Titanetraisopropylat werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 20 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) und 40 g Titandioxids in der Anatase-Form wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt und die 20 Suspension wird anschließend verwendet.

#### Beispiel 1.11

H Vergleichs

40 g Titanetraisopropylat werden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene 25 Niederschlag wird mit 60 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Zinnoxid der Fa. Aldrich wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt die Suspension wird anschließend verwendet.

#### Beispiel 1.12

H Vergleichs

30

80 g Titanetraisopropylat werden mit 40 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wird mit 120 g Salzsäure (25 %-ig) peptisiert. Diese Lösung wird bis zum

Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 200 g Titandioxid der Fa. Bayer wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt die Suspension wird anschließend verwendet.

*H* Beispiel 1.13

5

120 g Titan-tetraisopropylat werden mit 140 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100 g 25 %-ige Salpetersäure wird bis zu Klarwerden der Phase gerührt und 280 g Aluminiumoxid des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt. Die Suspension wird anschließend verwendet.

*H* Vergleichsb

10

*H* Beispiel 1.14

*H* Vergleichsb

20 g Titan-tetraisopropylat und 120 g Titanhydroxid-hydrat (S500-300, Versuchsprodukt der Fa. Rhone- Poulenc wurden mit 45 g Wasser hydrolysiert bzw. gelöst und mit 50 g einer 25 %-igen Salzsäure peptisiert. Nach Klarwerden und Zugabe von 300 g Aluminiumoxid (7988 E330, der Fa. Norton Materials) und 50 g Eisen(III)chlorid wird bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Die Suspension kann anschließend verwendet werden.

20 *H* Beispiel 1.15

*H* Vergleichsb

6 g Titan-tetrachlorid wurden mit 10 g einer 25 %-igen Salzsäure hydrolysiert. Nach Klarwerden und Zugabe von 13 g Aluminiumoxid (7988 E330, der Fa. Norton Materials) und 2 g Rhutheniumchlorid wurde bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Die Suspension kann anschließend verwendet werden.

Beispiel 1.16

20 g Zirkonnitratsol (30 %ig der Fa. MEL Chemicals wurden mit 150 g Wasser, 25 g Titandioxid (Finntianx 78173 der Fa. Kemira Pigments und 210 g Glasmehl (HK, der Fa. Robert Reidt) verrührt. Die Suspension kann anschließend verwendet werden.

## Beispiel 1.17

10 g Zirkonnitratsol (30 %-ig der Fa. M&L Chemicals und 50 g Titandioxid-Filterkuchen-Versuchsprodukt der Fa. Sachtleben wurden mit 150 g Wasser, 290 g Aluminiumoxid 713-5 40 RA der Fa Nabaltec bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Die Suspension kann anschließend verwendet werden.

## Beispiel 1.18

10 100 g Silicasol (Levasil 200, der Fa. Bayer AG) wurden mit 180 g Aluminiumoxid AA07 der Fa. Sumitomo Chemical bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Die Suspension kann anschließend verwendet werden.

## Beispiel 1.19

15

50 g Titanetraethoxylat wurden mit 270 g Wasser hydrolysiert und mit 30 g Salpetersäure (25 %-ig) peptisiert. Anschließend wurden 100 g Ethanol und 350 g CT 2000 SG der Fa. Alcoa zugegeben und verrührt. Die Suspension kann anschließend verwendet werden.

H Vergleichsb

## Beispiel 2.1

H Vergleichsb

Eine Suspension nach Beispiel 1.13 wird auf ein Quadratmaschengewebe mit einer Maschenweite von 90 µm aufgerakelt und durch Beblasen mit heißer Luft, die eine Temperatur von 450 °C aufwies, innerhalb von 7 sec. getrocknet. Es wurde ein flächiger Verbundwerkstoff erhalten der als Mikrofiltrationsmembran mit einer Porenweite von 0,2 bis 0,4 µm eingesetzt werden kann. Der Verbundwerkstoff ist bis auf einen Radius von 2 mm biegbar, ohne daß der Verbundwerkstoff zerstört wird.

## Beispiel 2.2

30

H Vergleichsb

Eine Suspension nach Beispiel 1.2 wurde auf einen wie in Beispiel 2.1 beschriebenen Verbundwerkstoff durch Aufrollen mit einer Schichtdicke von 10 µm aufgetragen. Das

Verfestigen der Suspension erfolgte wiederum durch Beblasen des Verbundes mit 450 °C heißer Luft für eine Dauer von 5 sec. Es wurde ein Verbundwerkstoff erhalten, der als Nanofiltrationsmembran eingesetzt werden kann und der eine Porenweite von 30 - 40 nm aufwies.

5

Beispiel 2.3

H Vergleichs

Eine Suspension nach Beispiel 1.10 wurde auf die Innenseite eines gesinterten Metallrohres mit einer Porengröße von 250 µm gesprührt. Das Trocknen der Suspension erfolgte durch ca. 6 10 Sekunden langes Durchblasen des Rohres mit 450 °C heißer Luft. Auf diese Weise wurde eine durch UV-Licht anregbare katalytische Schicht in das Rohrinnere gebracht, die sich für den Abbau organischer Bestandteile in Wasser eignet.

15

Beispiel 2.4

H Vergleichs

Ein keramisches Trägerrohr für Filtrationszwecke (7-Kanal-Titandioxid/Aluminiumdioxidrohr mit einer Länge von 300 mm und einer Porenweite von 4 µm) der Firma CTI wurde in eine Suspension nach Beispiel 1.4 für 10 Sekunden gefüllt. Nach der Trocknung bei 450 °C für 10 Minuten wurde ein mit einer porösen, für Oxidationsreaktionen katalytisch aktiven Schicht 20 ausgestattetes keramisches Trägerrohr erhalten, welches in der Katalyse verwendet werden kann.

Beispiel 2.5

H Vergleichs

25 Auf GORE-TEX®, eine gereckte Polymermembran der Fa. Gore wurde durch Aufrollen eine Suspension nach Beispiel 1.8 aufgebracht. Die Trocknung erfolgte dadurch, daß der Verbund aus Suspension und Träger in einem Ofen für 30 min. einer Temperatur von 80 °C ausgesetzt wurde. Es ist mit diesem Verfahren erstmals gelungen einen Verbundwerkstoff herzustellen, der aus einer hydrophoben Membran und auf- bzw. eingebrachten Metalloxiden besteht. Dieser 30 Verbundwerkstoff kann ebenfalls in der Filtrationstechnik eingesetzt werden.

Beispiel 2.6

Durch Einpressen einer Suspension nach Beispiel 1.5 in ein Wollvlies und anschließender Trocknung dadurch, daß der Verbund aus Vlies und Suspension in einem Ofen für 120 min. einer Temperatur von 60 °C ausgesetzt wurde, wurde ein Zeolith-Formkörper als Verbundwerkstoff erhalten, der für die formselektive Katalyse geeignet ist. Die Träger lassen sich, nach Einbau in geeignete Reaktoren, durch Oxidationsprozesse wieder entfernen.

#### Beispiel 2.7

#### H Vergleichs b

Eine keramische Mikrofiltrationsmembran ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Typ 19/3.3) der Firma Atech wurde in 10 eine Suspension nach Beispiel 1.6 getaucht. Die anschließende Trocknung erfolgte durch Beblasen des Verbundes aus Suspension und keramischer Membran mit 450 °C heißer Luft für 10 Minuten. Es wurde eine Filtrationsmembran erhalten, die einen Porenradius von  $\frac{1}{4}$   $\mu$ m aufweist.

#### Beispiel 2.8

#### H Vergleichs b

Auf eine poröse Polyethylenfolie wurde durch Aufrollen eine Suspension nach Beispiel 1.8 aufgebracht. Die Trocknung erfolgte dadurch, daß der Verbund aus Suspension und Träger in einem Ofen für 30 min. einer Temperatur von 80 °C ausgesetzt wurde. Es ist mit diesem 20 Verfahren erstmals gelungen einen Verbundwerkstoff herzustellen, der aus einer hydrophoben Membran und auf- bzw. eingebrachten Metalloxiden besteht. Dieser Verbundwerkstoff kann ebenfalls in der Filtrationstechnik eingesetzt werden.

#### Beispiel 3.1

#### H Vergleichs b

Auf einen als Träger verwendeten, wie in Beispiel 2.1 hergestellten Verbundwerkstoff wird 25 durch Aufstreichen eine wie in Beispiel 1.13 hergestellte Suspension aufgebracht, wobei statt Aluminiumoxid des Typs CT3000SG die gleiche Menge eines Aluminiumoxid mit einer Korngröße von 250 nm (Permalox, Alcoa) verwendet wurde. Durch Beblasen mit heißer Luft, die eine Temperatur von 450 °C aufwies, wurde die Suspension innerhalb von 2 sec. getrocknet. Es wurde ein flächiger Verbundwerkstoff erhalten, der als Mikrofiltrationsmembran mit einer Porenweite von 0,15  $\mu$ m eingesetzt werden kann. Der

Verbundwerkstoff ist bis auf einen Radius von 2 mm biegsam, ohne daß der Verbundwerkstoff zerstört wird.

#### Beispiel 3.2

#### H Vergleichsb

5

Auf einen als Träger verwendeten, wie in Beispiel 2.1 hergestellten Verbundwerkstoff, wurde eine ungesinterte Schicht aus nanokristallinem Zirkoniumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 5 nm, eingebettet in eine und Polyvinylalkoholfolie, die durch Aufziehen einer 10 %-igen Lösung von Polyvinylalkohol der Fa. Sigma (MW 100000) in Wasser 10 hergestellt wurde, auflaminiert und innerhalb einer Minute mittels Infrarotstrahlung verfestigt. Man erhält einen biegsamen Verbundwerkstoff, der eine Stoffdurchlässigkeit für Teilchen mit einer Größe von 4 bis 6 nm aufweist.

#### Beispiel 3.3

#### H Vergleichsb

15

Auf einen als Träger verwendeten, wie in Beispiel 2.1 hergestellten Verbundwerkstoff, wurde durch Aufstreichen eine wie in Beispiel 1.1 hergestellte Suspension aufgebracht, wobei ~~zum~~ 20 Aluminiumoxid des Typs CT3000SG eine Mischung eines Aluminiumoxids mit einer Korngröße von 450 nm (A16, Alcoa) und 1,2  $\mu\text{m}$  (CT3000SG, Alcoa) im Gewichtsverhältnis 20:80 verwendet wurde. Durch Beblasen mit heißer Luft, die eine Temperatur von 450 °C aufwies, wurde die Suspension innerhalb von 2 Sekunden getrocknet. Es wurde ein flächiger Verbundwerkstoff erhalten, der als Mikrofiltrationsmembran mit einer Porenweite von 0,012  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden kann. Der Verbundwerkstoff ist bis auf einen Radius von 2 mm biegsam, ohne daß der Verbundwerkstoff zerstört wird.

O.Z. 5365-WO

1

## Patentansprüche:

1. Biegbarer, stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die ~~im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist und der~~ durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest eine, eine Verbindung zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C oder Ga aufweisende, anorganische Komponente ~~suspendiert~~ in einem Sol aufweist, auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, der Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Verbundstoffen oder Naturprodukten oder aus zumindest einer Kombination solcher Materialien aufweist und zumindest einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur von 50 bis 100 °C für 10 Minuten bis 5 Stunden oder auf eine Temperatur von 100 bis 800 °C für 1 Sekunde bis 10 Minuten, bei welchem die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension auf und im Träger verfestigt wird, erhältlich ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbundwerkstoff eine Dicke von 5 bis 150 µm aufweist und bis zu einem Radius von 1 mm biegsam ist und dass ein Sol, hergestellt durch Hydrolisieren zumindest eines Metallnitrats, Metallchlorids, Metallcarbonats, einer Metallalkoholatverbindung oder einer Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Elemente Zr oder Si eingesetzt wird, in welchem die anorganische Komponente ~~die eine Korngröße von 1 bis 10000 nm aufweist~~ suspendiert wird.

←→

### 3 Verbundwerkstoff nach Anspruch 1

30 dadurch gekennzeichnet

dass der Verbundwerkstoff für Gase, Feststoffe oder Flüssigkeiten durchlässig ist.

O.Z. 5365-WO

2

3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Verbundwerkstoff für Teilchen mit einer Größe von 0,5 nm bis 10 µm  
durchlässig ist.

5

4. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger Zwischenräume mit einer Größe  
von 0,02 bis 500 µm aufweist.

10

5. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger mit zumindest einer Methode, ausgewählt aus thermischer, mechanischer  
und chemischer Behandlung oder einer Kombination dieser Behandlungsarten modifiziert  
wurde.

15

6. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger zumindest verwobene oder verfilzte oder keramisch gebundene Fasern  
aufweist.

20

7. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger zumindest verwobene Fasern aus Metall oder Legierungen aufweist.

25

8. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger zumindest ein Gewebe aus Stahl aufweist.

H der

30 9. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger zumindest ein Gewebe mit einer Maschenweite von 5 bis 500 µm aufweist. H der

10. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger ein Metallvlies mit einer Porenweite von 0,1 bis 500  $\mu\text{m}$  aufweist.

11. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger zumindest Aluminium, Silicium, Cobalt, Mangan, Zink, Vanadium,  
Molybdän, Indium, Blei, Wismuth, Silber, Gold, Nickel, Kupfer, Eisen, Titan, Platin,  
Edelstahl, Stahl oder Messing oder eine Legierung aus diesen Materialien oder ein mit  
10 Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru und/oder Ti beschichtetes Material aufweist.

12. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass die anorganische Komponente, zumindest eine Verbindung zumindest eines der  
Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb  
oder Bi mit Sauerstoff aufweist.

13. Verbundwerkstoff nach Anspruch 12,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung ausgewählt aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  aufweist.

14. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass die anorganische Komponente Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder  
partiell ausgetauschte Zeolithe aufweist.

15. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass die anorganische Komponente amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 %  
nicht hydrolisierbare organische Verbindungen enthalten können, aufweist.

16. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest einer  
5 anorganischen Komponente aufweist.

17. Verbundwerkstoff nach Anspruch 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff ein Korngrößenverhältnis von 1 : 1  
10 bis 1 : 100 aufweist.

18. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 16 oder 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Verbundwerkstoff ein Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen von 0,01 zu  
15 1 bis 1 zu 0,01 aufweist.

19. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Stoffdurchlässigkeit des Verbundwerkstoffes durch die Korngröße der  
20 verwendeten anorganischen Komponente auf Teilchen mit einer bestimmten maximalen  
Größe begrenzt werden kann.

20. Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 dass die zumindest eine anorganische Komponente aufweisende Suspension zumindest  
eine Flüssigkeit, ausgewählt aus Wasser, Alkohol und Säure oder eine Kombination  
dieser Flüssigkeiten aufweist.

21. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis  
30 20,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, der Fasern aus

5

21 Suspendiert in einem

zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Verbundstoffen oder Naturprodukten oder aus zumindest einer Kombination solcher Materialien aufweist, zumindest eine Suspension gebracht wird, die zumindest eine anorganische Komponente aus zumindest einer Verbindung ~~zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe und ein Sol~~ aufweist, und daß die Suspension durch zumindest einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur von 50 bis 100 °C für 10 Minuten bis 5 Stunden oder auf eine Temperatur von ~~40~~ bis 800 °C für 1 Sekunde bis 10 Minuten, auf und im Trägermaterial verfestigt wird, dadurch gekennzeichnet,

dass der Träger von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 1 m/s zumindest eine Apparatur, welche die Suspension auf und in den Träger bringt und zumindest eine weitere Apparatur, welche das Verfestigen der Suspension auf und in dem Träger durch Erwärmen ermöglicht, durchläuft und der so hergestellte Verbundwerkstoff auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird, wobei ein Sol, hergestellt durch Hydrolyseren zumindest eines Metallnitrats, Metallchlorids, Metallcarbonats, einer Metallalkoholatverbindung oder einer Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus der Verbindungen der Elemente Zr oder Si eingesetzt wird ~~in welchem die anorganische Komponente, die eine Verbindung zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C oder Ga aufweist und eine Korngröße von 1 bis 10000 nm aufweist~~ suspendiert wird.

## 22. Verfahren nach Anspruch 21,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Suspension auf und in oder aber auf oder in zumindest einen Träger durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen gebracht wird.

## 30. 23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Sole durch Hydrolyseren mit einer Flüssigkeit, einem Gas oder einem Feststoff

erhalten werden.

24. Verfahren nach Anspruch 23,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Flüssigkeit, Gas oder Feststoff zur Hydrolyse der Metallverbindung Wasser,  
Wasserdampf, Eis, Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen  
eingesetzt wird.
25. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 23 oder 24,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder in eine Säure  
oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten gegeben wird.
26. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 25,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Hydrolyse der zu hydrolysierenden Verbindungen mit zumindest dem halben  
Molverhältnis Wasser, bezogen auf die hydrolysierbare Gruppe der hydrolysierbaren  
Verbindung, durchgeführt wird.
27. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 26,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die hydrolysierte Verbindung mit zumindest einer organischen oder anorganischen  
Säure behandelt wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die organische oder anorganische Säure eine Konzentration von 10 bis 60 %  
aufweist.
29. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 27 oder 28,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die hydrolysierte Verbindung mit zumindest einer Mineralsäure, ausgewählt aus

Salpetersäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure und Salzsäure oder einer Kombination dieser Säuren behandelt wird.

30. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 oder 29,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, V, Cr, Nb, Mo, W, Mn, Fe, Ce, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb und Bi suspendiert wird.

10 31. Verfahren nach Anspruch 30,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung ausgewählt aus  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Al_2O_3$  oder  $SiO_2$  aufweist.

15 32. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 31,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Massenanteil der suspendierten Komponente dem 0,1 bis 500-fachen der eingesetzten hydrolisierten Verbindung entspricht.

20 33. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 31,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Erwärmen der auf und im Träger vorhandenen Suspension mittels erwärmer Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung, Mikrowellenstrahlung oder elektrisch erzeugter Wärme, erfolgt.

25 34. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 33,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Erwärmen unter Nutzung des Trägermaterials als elektrische Widerstandheizung erfolgt.

30 35. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 34,  
dadurch gekennzeichnet,

dass das Verfestigen der Suspension dadurch erreicht wird, daß die Suspension auf oder in oder aber auf und in einen vorgewärmten Träger gebracht wird.

36. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 21 bis 35,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine ungesinterte keramische oder anorganische Schicht auf einen Verbundwerkstoff  
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 als Träger aufgebracht wird und durch Erhitzen auf  
diesem Träger verfestigt wird.
- 10 37. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 als Filter  
zur Auf trennung von Stoffgemischen
- 15 38. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 als Filter  
zur Auf trennung von Flüssigkeitsgemischen, Gasgemischen, zumindest eine Flüssigkeit  
und zumindest ein Gas enthaltenden Gemischen, zumindest einen Feststoff und  
zumindest eine Flüssigkeit enthaltenden Gemischen und zumindest ein Gas und  
zumindest einen Feststoff oder zumindest eine Flüssigkeit oder ein Gas enthaltenden  
Gemischen.
- 20 39. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 als Filter in  
druckbetriebenen Auf trennprozessen.
40. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 als  
Membran zur Mikrofiltration, Ultrafiltration oder Nanofiltration.
- 25 41. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 in  
katalytischen Prozessen.
42. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 als  
30 formselektive Membran.
43. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 als

O.Z. 5365-WO

9

formselektive Membran in einem Wickelmodul.

44. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 als formselektive Membran in einem Flachmodul.

5

45. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 als Diaphragma oder Batterieseparator.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**